

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/22257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 27/198,  
37/16, 37/08, C07C 51/215, 57/145

(DE). WEIGUNY, Jens [DE/DE]; Dr.Kausch-Strasse 4a,  
67251 Freinsheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE];  
Schillerstrasse 4, 67487 Maikammer (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10339

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. September 2001 (07.09.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 46 072.0 15. September 2000 (15.09.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STORCK, Sebastian  
[DE/DE]; Am oberen Luisenpark 2, 68165 Mannheim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST PRECURSOR FOR PRODUCING MALEIC ACID ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR-PRECURSOR FÜR DIE HERSTELLUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a catalyst precursor containing vanadium, phosphorus and oxygen, for producing maleic acid anhydride by heterogeneously catalytic gas phase oxidation of a hydrocarbon with at least four carbon atoms, by reacting a pentavalent vanadium compound with a pentavalent phosphorus compound in the presence of an alcohol with a reducing action. According to the inventive method, (i) the alcohol with the reducing action is an alcohol of general formula (I), wherein the radicals R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, independently of each other, mean hydrogen, C<sub>1</sub>- to C<sub>9</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>- to C<sub>9</sub>-hydroxyalkyl and the radical R<sub>3</sub> means C<sub>1</sub>- to C<sub>9</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>- to C<sub>9</sub>-hydroxyalkyl; (ii) the reaction is carried out without adding modifiers and co-reduction agents selected from the following series: hydrogen halide, sulphur dioxide, fuming sulphuric acid and tensides; and (iii) bringing together the pentavalent vanadium compound, the pentavalent phosphorus compound and the alcohol with the reducing action, forming the catalyst precursor by heating and isolating the same. The invention also relates to a catalyst precursor that can be obtained using this method, to a method for producing a catalyst from the catalyst precursor, to a catalyst that can be obtained using this method and to a method for producing maleic acid anhydride on this catalyst.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einer fünfwertigen Phosphor-Verbindung in Gegenwart eines reduzierend wirkenden Alkohols, bei dem man (i) als reduzierend wirkenden Alkohol einen Alkohol der allgemeinen Formel (I), in der die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Hydroxyalkyl und der Rest R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Hydroxyalkyl bedeuten, einsetzt, (ii) die Umsetzung ohne Zusatz von Modifikatoren und Coreduktionsmitteln ausgewählt aus der Reihe Halogenwasserstoff, Schwefeldioxid, rauchende Schwefelsäure und Tenside durchführt, und (iii) die fünfwertige Vanadium-Verbindung, die fünfwertige Phosphor-Verbindung und den reduzierend wirkenden Alkohol zusammenfügt, durch Erhitzen den Katalysator-Precursor bildet und diesen isoliert, aus diesem Verfahren erhaltlicher Katalysator-Precursor, Verfahren zur Herstellung eines Katalysators aus dem Katalysator-Precursor, aus diesem Verfahren erhaltlicher Katalysator sowie Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid an diesem Katalysator.



WO 02/22257 A1

## Katalysator-Precursor für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursor sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwas-  
10 serstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einer fünfwertigen Phosphor-Verbindung in Gegenwart eines reduzierend wirkenden Alkohols.

15 Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung einen Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors.

20 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators.

25

Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder be-  
spielsweise zu Polymeren, wie Polytetrahydrofuran oder Polyvinyl-  
30 pyrrolidon weiterverarbeitet werden.

Die Herstellung des Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthal-  
den Katalysator-Precursors erfolgt im allgemeinen durch simultane  
oder sukzessive Umsetzung der drei Komponenten fünfwertige Vana-  
35 dium-Verbindung, fünfwertige Phosphor-Verbindung und reduzieren-  
des Agens und anschließender Isolierung.

Das US-Patent 4,333,853 beschreibt die Herstellung des Katalysa-  
tor-Precursors durch Aufschlämmen von Vanadiumpentoxid in  
40 100%-iger Phosphorsäure und Isobutanol, Erhitzen unter Rückfluß  
und anschließender Isolierung des Precursors durch Filtration.

Das US-Patent 4,315,864 offenbart als Reduktionsmittel den Ein-  
satz olefinischer Alkohole, wie Allylalkohol, Methallylalkohol  
45 und Crotylalkohol. Die Reduktion des fünfwertigen Vanadiums durch

## 2

Erhitzen unter Rückfluß kann sowohl vor oder nach Zugabe der fünfwertigen Phosphor-Verbindung erfolgen.

Das US-Patent 4,016,105 beschreibt die Reduktion des fünfwertigen Vanadiums durch Erhitzen in wässriger Lösung unter Rückfluß in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphor-Verbindung, einem sekundären Alkohol und einem Coreduktionsmittel. Als geeignete Coreduktionsmittel sind die Aldehyde Formaldehyd und Acetaldehyd und reduzierend wirkende Carbonsäuren genannt.

10

Im US-Patent 4,632,915 ist die Herstellung eines Eisen- und Lithium-promotierten Katalysator-Precursors in Gegenwart von Methanol, Ethanol, 1-Propanol oder eines sekundären Alkohols unter Einleitung von Chlorwasserstoffgas als Coreduktionsmittel beschrieben.

Das US-Patent 5,158,923 offenbart die Herstellung eines promotierten Katalysator-Precursors durch Reduktion und Lösung von Vanadiumpentoxid mit Chlor- oder Bromwasserstoffgas in einem alkoholischen Reduktionsmittel in Gegenwart der Promotor-Verbindungen. Der Katalysator-Precursor wurde anschließend durch Zugabe von Phosphorsäure und Erhitzen unter Rückfluß ausgefällt, wobei ein Teil des Alkohols abdestilliert wurde. Als alkoholische Reduktionsmittel sind primäre und sekundäre Alkohole genannt. Die genannten Coreduktionsmittel sind sehr korrosiv und erfordern somit einen erheblichen apparatetechnischen Aufwand.

Die US-Patente 4,560,674, 4,562,268 und 4,657,158 beschreiben die Herstellung des Katalysator-Precursor in Gegenwart eines primären oder sekundären Alkohols und eines Modifikators ausgewählt aus der Reihe Iodwasserstoff, Schwefeldioxid, rauchende Schwefelsäure und Tenside. Die Zugabe der genannten Modifikatoren hat den entscheidenden Nachteil, daß es sich bei den ersten drei Stoffen um sehr korrosive Verbindungen handelt, welche einen erheblichen apparatetechnischen Aufwand erfordern, und bei Einsatz der Tenside die Gefahr der Schaumbildung mit den damit verbundenen Sicherheitsrisiken besteht.

Das US-Patent 4,668,652 lehrt eine spezielle Variante zur Herstellung des Katalysator-Precursors, bei der zunächst die Phosphor-Verbindung in ein alkoholisches Lösungsmittel gegeben und unter Rückfluß erhitzt wird und anschließend die ebenfalls in einem alkoholischen Lösungsmittel suspendierte Vanadium-Verbindung kontinuierlich innerhalb 0,5 bis 4 Stunden zugegeben wird, wobei das Reaktionswasser kontinuierlich abgezogen wird. Als alkoholische Lösungsmittel sind C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkanole genannt. Die kontinu-

## 3

ierliche Zugabe der Vanadium-Verbindung ist aufwendig, da eine zusätzliche Vorlage und Dosiereinrichtung erforderlich sind.

I.J. Ellison et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, Seiten 1093 bis 1094 und G.J. Hutchings et al., Catalysis Today 33, 1997, Seiten 161 bis 171 beschreiben eine zweistufige Herstellung des Katalysator-Precursors, bei der in einer ersten Stufe durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid mit 85%-iger Phosphorsäure im wässrigen Medium durch Erhitzen unter Rückfluß  $\text{VOPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  synthetisiert und durch Filtration und Waschen mit Wasser und Aceton isoliert wurde und in einer zweiten Stufe suspendiert in einem Alkohol durch Erhitzen unter Rückfluß zum Precursor  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  umgesetzt und durch erneute Filtration und Trocknung isoliert wurde. Als Alkohole wurden primäre und sekundäre C4- bis C10-Alkanole eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, daß der Einsatz der primären 1-Alkanole nach der Präformierung durch Kalzination des  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ -Precursors zu einem  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Katalysator mit hoher BET-Oberfläche und hoher Selektivität in der Synthese von Maleinsäureanhydrid führt. Eine zweistufige Synthese des Katalysator-Precursors mit Zwischenisolierung ist im technischen Maßstab extrem aufwendig und kostenintensiv.

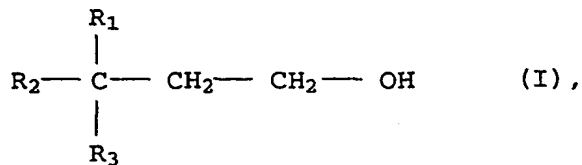
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren für die Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht mehr besitzt, mit nur einem, nicht-korrosivem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Modifikatoren und Coreduktionsmitteln zum Erfolg führt, technisch einfach in einer einstufigen Synthese durchzuführen ist und welches nach einer technisch ebenfalls einfach durchzuführenden Präformierung zu einem Katalysator hoher Aktivität und hoher Selektivität führt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einer fünfwertigen Phosphor-Verbindung in Gegenwart eines reduzierend wirkenden Alkohols gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

4

(i) als reduzierend wirkenden Alkohol einen Alkohol der allgemeinen Formel (I)

5



10

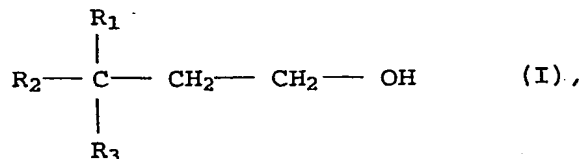
in der die Reste  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Hydroxyalkyl und der Rest  $R_3$   $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Hydroxyalkyl bedeuten, einsetzt,

15 (ii) die Umsetzung ohne Zusatz von Modifikatoren und Coreduktionsmitteln ausgewählt aus der Reihe Halogenwasserstoff, Schwefeldioxid, rauchende Schwefelsäure und Tenside durchführt, und

(iii) die fünfwertige Vanadium-Verbindung, die fünfwertige Phosphor-Verbindung und den reduzierend wirkenden Alkohol zusammenfügt, durch Erhitzen den Katalysator-Precursor bildet und diesen isoliert.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende reduzierend wirkende Alkohol ist charakterisiert durch die allgemeine Formel (I)

30



in der die Reste  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Hydroxyalkyl und der Rest  $R_3$   $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Hydroxyalkyl bedeuten, wobei die genannten  $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkylreste und  $C_1$ - bis  $C_9$ -Hydroxyalkylreste unverzweigt oder verzweigt sein können. Als Beispiele für die  $C_1$ - bis  $C_9$ -Alkylreste seien Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, Heptyl und Octyl und

## 5

Nonyl genannt. Als Beispiele für die C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Hydroxyalkylreste seien Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyhexyl, 7-Hydroxyheptyl, 8-Hydroxyoctyl und 9-Hydroxynonyl genannt.

5

Bevorzugt eingesetzt werden Alkohole der Formel (I), in der die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkyl und der Rest R<sub>3</sub> unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkyl bedeuten. Als Beispiele der bevorzugt eingesetzten Alkohole seien 1-Butanol, 1-Pentanol (Amylalkohol), 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol), 3-Methyl-1-pentanol, 3-Methyl-1-hexanol, 3-Methyl-1-heptanol, 3-Methyl-1-octanol, 3-Methyl-1-nonanol, 3-Methyl-1-decanol, 3,3-Dimethyl-1-butanol, 3,3-Dimethyl-1-pentanol, 3,3-Dimethyl-1-hexanol, 3,3-Dimethyl-1-heptanol, 3,3-Dimethyl-1-octanol, 3,3-Dimethyl-1-nonanol und 3,3-Dimethyl-1-decanol genannt.

Besonders bevorzugt eingesetzt werden die Alkohole 1-Butanol, 1-Pentanol (Amylalkohol), 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol und 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol). Ganz besonders bevorzugt sind die Alkohole 1-Butanol, 1-Pentanol (Amylalkohol), 1-Hexanol und 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol), insbesondere 1-Butanol und 1-Pentanol.

Des weiteren ist beim erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich, daß man die Umsetzung der fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit der fünfwertigen Phosphor-Verbindung in Gegenwart des genannten Alkohols ohne Zusatz von Modifikatoren und Coreduktionsmitteln ausgewählt aus der Reihe Halogenwasserstoff, konkret Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Iodwasserstoff, Schwefeldioxid, rauchende Schwefelsäure und Tenside durchführt. Technisch übliche Verunreinigungen der Einsatzstoffe und der verwendeten Apparate mit den aufgezählten Modifikatoren und Coreduktionsmitteln sind beim erfindungsgemäßen Verfahren möglich und somit umfaßt. Als technisch üblich wird dabei ein Gesamtgehalt an Halogen, Sulfit, Sulfat und an Tensiden von jeweils 0,01 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des suspendierten Reaktionsansatzes, angesehen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die fünfwertige Vanadium-Verbindung, die fünfwertige Phosphor-Verbindung und der reduzierend wirkende Alkohol zusammenfügt, in der Regel anschließend durch Erhitzen der Katalysator-Precursor gebildet und dieser isoliert.

Als fünfwertige Vanadium-Verbindungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren die Oxide, die Säuren und die anorganischen und organischen Salze, welche fünfwertiges Vanadium enthalten, oder de-

## 6

ren Gemische, eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ), Ammoniummetavanadat ( $NH_4VO_3$ ) und Ammoniumpolyvanadat ( $(NH_4)_2V_6O_{16}$ ), insbesondere Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ). Die als Feststoff vorliegenden fünfwertigen Vanadium-Verbindungen werden in Form eines Pulvers, bevorzugt in einem Kornbereich von 50 bis 500  $\mu m$  eingesetzt. Liegen deutlich größere Partikel vor, so wird der Feststoff vor dessen Einsatz zerkleinert und gegebenenfalls gesiebt. Geeignete Apparate sind beispielsweise Kugelmöhlen oder Planetenmöhlen.

10

Als fünfwertige Phosphor-Verbindungen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ ), Orthophosphorsäure ( $H_3PO_4$ ), Pyrophosphorsäure ( $H_4P_2O_7$ ), Polyphosphorsäuren der allgemeinen Formel  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  mit  $n \geq 3$  oder deren Gemische eingesetzt. Üblicherweise gibt man den Gehalt der genannten Verbindungen und Gemische in Gew.-%, bezogen auf  $H_3PO_4$  an. Bevorzugt ist der Einsatz von 80 bis 110%-iger  $H_3PO_4$ , besonders bevorzugt von 95 bis 110%-iger  $H_3PO_4$  und ganz besonders bevorzugt von 100 bis 105%-iger  $H_3PO_4$ .

20

Das Zusammenfügen der drei Komponenten fünfwertige Vanadium-Verbindung, fünfwertige Phosphor-Verbindung und reduzierend wirkender Alkohol kann beim erfindungsgemäßen Verfahren auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Im allgemeinen führt man das Zusammenfügen in dem für die anschließende Umsetzung geeigneten Reaktionsapparat, beispielsweise einem Rührkessel, in einem Temperaturbereich von 0 bis 50°C, bevorzugt Umgebungstemperatur, durch. Durch Freisetzung von Mischungswärme sind Temperaturerhöhungen möglich.

30

In einer bevorzugten Variante legt man den reduzierend wirkenden Alkohol im Reaktionsapparat vor und fügt die fünfwertige Vanadium-Verbindung, bevorzugt unter Rühren hinzu. Anschließend gibt man die fünfwertige Phosphor-Verbindung, welche gegebenenfalls mit einer weiteren Teilmenge des reduzierend wirkenden Alkohols verdünnt sein kann, hinzu. Sofern noch nicht die gesamte Menge des reduzierend wirkenden Alkohols zugegeben wurde, kann der noch fehlende Teil ebenfalls dem Reaktionsapparat zugegeben werden.

40 In einer anderen Variante legt man den reduzierend wirkenden Alkohol und die fünfwertige Phosphor-Verbindung im Reaktionsapparat vor und fügt die fünfwertige Vanadium-Verbindung, bevorzugt unter Rühren hinzu.

45 Es sei darauf hingewiesen, daß zusätzlich zu den obigen Ausführungen auch ein weiteres, flüssiges Verdünnungsmittel, zugegeben werden kann. Als Beispiele seien Alkohole und in geringen Mengen

## 7

Wasser genannt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Das relative molare Verhältnis der zuzugebenden fünfwertigen Phosphor-Verbindung zu der zuzugebenden fünfwertigen Vanadium-Verbindung wird im allgemeinen entsprechend dem gewünschten Verhältnis im Katalysator-Precursor eingestellt. Bevorzugt beträgt das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis im Reaktionsgemisch zur Herstellung des Katalysator-Precursors 1,1 bis 1,5 und besonders bevorzugt 1,15 bis 1,3.

Die Menge des zuzugebenden reduzierend wirkenden Alkohols muß über der für die Reduktion des Vanadiums von der Oxidationstufe +5 auf eine Oxidationstufe im Bereich +3,5 bis +4,5 stöchiometrisch erforderlichen Menge liegen. Wird, wie in der bevorzugten Variante, kein sogenanntes flüssiges Verdünnungsmittel zugegeben, so ist die Menge des zuzugebenden reduzierend wirkenden Alkohols mindestens so zu bemessen, daß mit der fünfwertigen Vanadium-Verbindung eine Aufschlammung gebildet werden kann, welche eine intensive Vermischung mit der zuzugebenden fünfwertigen Phosphor-Verbindung ermöglicht. Im allgemeinen beträgt das molare Alkohol/Vanadium-Verhältnis 5 bis 15 und bevorzugt 6 bis 9.

Sind die fünfwertige Vanadium-Verbindung, die fünfwertige Phosphor-Verbindung und der reduzierend wirkende Alkohol zusammengefügt, so wird die Aufschlammung zur Umsetzung der genannten Verbindungen und Bildung des Katalysator-Precursors erhitzt. Der zu wählende Temperaturbereich ist von verschiedenen Faktoren, insbesondere dem Siedepunkt des zugegebenen Alkohols abhängig. Im allgemeinen stellt man eine Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugt von 100 bis 200°C ein. Die flüchtige Verbindungen, wie beispielsweise Wasser, der reduzierend wirkende Alkohol und dessen Abbauprodukte, wie etwa Aldehyd oder Carbonsäure, verdampfen aus der Reaktionsmischung und können entweder abgeführt oder partiell oder vollständig kondensiert und rückgeführt werden. Bevorzugt ist die partielle oder vollständige Rückführung durch Erhitzen unter Rückfluß. Besonders bevorzugt ist die vollständige Rückführung. Die Umsetzung bei erhöhter Temperatur beansprucht im allgemeinen mehrere Stunden und ist von vielen Faktoren, wie beispielsweise der Art der zugegebenen Komponenten, der Temperatur abhängig. Zudem können auch über die Temperatur und die gewählte Erhitzungsdauer in einem gewissen Bereich die Eigenschaften des Katalysator-Precursor eingestellt und beeinflußt werden. Die Parameter Temperatur und Zeit können für ein bestehendes System durch wenige Versuche einfach optimiert werden.



## 8

Nach Beendigung der vorgenannten Temperaturbehandlung wird der gebildete Katalysator-Precursor isoliert, wobei vor der Isolierung gegebenenfalls noch eine Abkühlphase sowie eine Lagerungs- oder Alterungsphase der abgekühlten Reaktionsmischung zwischengeschaltet werden können. Bei der Isolierung wird der feste Katalysator-Precursor von der flüssigen Phase abgetrennt. Geeignete Methoden sind beispielsweise Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren. Bevorzugt wird der Katalysator-Precursor durch Filtrierung isoliert.

10

Der isolierte Katalysator-Precursor kann ungewaschen oder gewaschen weiterverarbeitet werden. Bevorzugt wird der isolierte Katalysator-Precursor mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen, um beispielsweise noch anhaftenden Alkohol oder dessen Abbauprodukte zu entfernen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol), aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Pentan, Hexan, Benzine, Benzol, Toluol, Xylole), Ketone (z.B. 2-Propanon (Aceton), 2-Butanon, 3-Pentanon, Ether (z.B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan) oder deren Mischungen. Wird der Katalysator-Precursor gewaschen, so werden bevorzugt 2-Propanon und/oder Methanol und besonders bevorzugt Methanol eingesetzt.

Nach der Isolierung des Katalysator-Precursors beziehungsweise nach dem Waschen wird der Feststoff im allgemeinen getrocknet. Die Trocknung kann unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden. Im allgemeinen führt man sie im Bereich des Vakuums bis hin zum Atmosphärendruck durch. Die Trocknungstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 250°C, wobei bei einer Trocknung unter Vakuum gegenüber einer Trocknung unter Atmosphärendruck vielfach niedrigere Temperaturen angewandt werden können. Die gegebenenfalls bei der Trocknung überstehende Gasatmosphäre kann Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Inertgase, wie etwa Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgase enthalten. Bevorzugt führt man die Trocknung bei einem Druck von 1 bis 30 kPa abs und einer Temperatur von 50 bis 200°C unter sauerstoffhaltiger oder sauerstofffreier Restgasatmosphäre, wie beispielsweise Luft oder Stickstoff, durch.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Katalysator-Precursor kann neben Vanadium, Phosphor und Sauerstoff noch sogenannte Promotoren enthalten. Als geeignete Promotoren sind die Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems sowie deren Verbindungen genannt. Geeignete Promotoren sind beispielsweise in den Offenlegungsschriften WO 97/12674 und WO 95/26817 sowie in den Patenten US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 und US 4,795,818 beschrieben. Bevorzugt werden als Promotoren Verbindungen der Elemente Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Hafnium,

Zirkon, Lithium, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Bor, Silicium, Antimon, Zinn, Niob und Wismut, besonders bevorzugt Molybdän, Eisen, Zink, Antimon, Wismut, Lithium. Der promotierte erfindungsgemäße Katalysator-Precursor kann einen oder mehrere Promotoren enthalten. Der Gehalt an Promotoren beträgt in Summe im allgemeinen nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, jeweils als Oxid und im

5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45

geglühten Zustand des Katalysator-Precursors gerechnet.

Werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren promotierte Katalysator-Precursor hergestellt, so wird der Promotor im allgemeinen beim Zusammenfügen der fünfwertigen Vanadium-Verbindung, der fünfwertigen Phosphor-Verbindung und des reduzierend wirkenden Alkohols in Form eines anorganischen oder organischen Salzes zugegeben. Geeignete Promotor-Verbindungen sind beispielsweise die Acetate, Acetylacetonate, Oxalate, Oxide oder Alkoxide der zuvor genannten Promotormetalle, wie etwa Cobalt(II)-acetat, Cobalt(II)-acetylacetonat, Cobalt(II)-chlorid, Molybdän(VI)-oxid, Molybdän(III)-chlorid, Eisen(III)-acetylacetonat, Eisen(III)-chlorid, Zink(II)-oxid, Zink(II)-acetylacetonat, Lithiumchlorid, Lithiumoxid, Bismut(III)-chlorid, Bismut(III)-ethylhexanoat, Nickel(II)-ethylhexanoat, Nickel(II)-oxalat, Zirkonylchlorid, Zirkon(IV)-butoxid, Silizium(IV)-ethoxid, Niob(V)-chlorid und Niob(V)-oxid. Für weitere Details sei auf die zuvor genannten WO-Offenlegungsschriften und US-Patente verwiesen.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform gibt man die gewünschten Mengen an Vanadiumpentoxid-Pulver und 1-Butanol in einen Rührkessel und schlämmt den Reaktorinhalt durch Rühren auf. Nun läßt man zur gerührten Aufschlämmung die gewünschte Menge an Phosphorsäure, welche bevorzugt mit weiterem 1-Butanol vermischt ist, zulaufen. Die erhaltene Vanadium-, Phosphor- und Alkoholenthaltende Aufschlämmung wird unter Rückfluß erhitzt und bei der gewünschten Temperatur über mehrere Stunden gehalten. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung unter weiterem Rühren ab und gibt sie auf eine Filternutsche. Der abfiltrierte Katalysator-Precursor wird nun noch mit Methanol gewaschen und bei einem Unterdruck von 1 bis 30 kPa abs, bevorzugt 1 bis 2 kPa abs bei 50 bis 200°C, bevorzugt 50 bis 100°C getrocknet.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Katalysator-Precursor zeichnet sich durch einen hohen Anteil an äußerer [001]-Oberfläche der  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ -Phase aus. Diese wandelt sich nach den Ausführungen in E. Bordes et al., Catalysis Today 16, 1993, Seiten 27 bis 38 bei der sogenannten Präformierung des Katalysator-Precursors durch eine Temperaturbehandlung in die [100]-Oberfläche der  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase des fertigen Katalysators um. Die [100]-Oberfläche der  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase gilt nach E. Bordes et

al., Catalysis Today 16, 1993, Seiten 27 bis 38 und K. Inumaru et al., Chemistry Letters 1992, Seiten 1955 bis 1958 als hochselektive Oberfläche für die Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid. Aufgrund des hohen Anteils an der [100]-Oberfläche der

- 5 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Phase besitzt der Katalysator nach den Untersuchungen von I.J. Ellison et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, Seiten 1093 bis 1094 und G.J. Hutchings et al., Catalysis Today 33, 1997, Seiten 161 bis 171 zudem eine hohe BET-Oberfläche, was eine hohe Aktivität bedingt.

10

Der erfindungsgemäß erhältliche Katalysator-Precursor stellt somit eine selektivitäts- und aktivitätsbestimmende Vorstufe eines Katalysators dar, welcher in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Maleinsäureanhydrid eine hohe Selektivität und eine hohe

- 15 Aktivität besitzt.

Das Verfahren zur Herstellung des Katalysator-Precursors ist technisch einfach durch Zusammenfügen aller Komponenten und anschließendem Erhitzen und Isolierung in einer Stufe durchführbar  
20 und kommt vollkommen ohne Modifikatoren, Coreduktionsmitteln oder anderen Hilfsstoffen aus.

- Da beim erfindungsgemäßen Verfahren die reduzierend wirkenden Alkohole (I) ohne Zusatz von Modifikatoren, wie etwa Halogenwasserstoff, Schwefeldioxid oder rauchende Schwefelsäure, eingesetzt  
25 werden, ist das Reaktionsgemisch nicht korrosiv. Dies hat Vorteile bei der sicherheitstechnischen und werkstofflichen Auslegung der Apparate sowie beim Umgang mit den Edukten und dem Reaktionsgemisch.

30

- Desweiteren wurde ein Katalysator-Precursor für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen gefunden, welcher gemäß dem oben beschriebenen erfindungs-  
35 gemäßen Verfahren erhältlich ist.

Der erfindungsgemäße Katalysator-Precursor besitzt die oben aufgeführten Eigenschaften und Vorteile.

- 40 Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Behandlung eines Vanadium, Phosphor- und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors in mindestens einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff (O<sub>2</sub>),  
45 Wasserstoffoxid (H<sub>2</sub>O) und/oder Inertgas in einem Temperaturbereich

## 11

von 250 bis 600°C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysator-Precursor einen erfindungsgemäßen Katalysator-Precursor gemäß obiger Beschreibung einsetzt.

- 5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Katalysators wird der erfindungsgemäße Katalysator-Precursor in mindestens einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff ( $O_2$ ), Wasserstoffoxid ( $H_2O$ ) und/oder Inertgas in einem Temperaturbereich von 250 bis 600°C präformiert. Die Präformierung kann sowohl direkt mit dem pulver-
- 10 förmigen Katalysator-Precursor als auch mit dem nach Formgebung erhaltenen Katalysator-Precursor durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Präformierung des Katalysator-Precursors nach der Formgebung.
- 15 Die Präformierung kann diskontinuierlich, beispielsweise in einem Schachtofen, Hordenofen, Muffelofen oder Wärmeschrank oder kontinuierlich, beispielsweise in einem Drehrohr, Bandkalzinierofen oder Drehkugelofen durchgeführt werden. Sie kann sukzessive verschiedene Abschnitte hinsichtlich der Temperatur wie Aufheizen,
- 20 Konstanthalten der Temperatur oder Abkühlen und sukzessive verschiedene Abschnitte hinsichtlich der Atmosphären wie beispielsweise sauerstoffhaltige, wasserdampfhaltige, sauerstofffreie Gasatmosphären enthalten. Geeignete Präformierungsverfahren sind beispielsweise in den Patenten US 5,137,860 und US 4,933,312 und
- 25 der Offenlegungsschrift EP-A 0 756 518 beschrieben, auf die ausdrücklich jedoch nicht limitierend Bezug genommen wird.

Die Formgebung, welche bevorzugt vor der Präformierung und somit mit dem Katalysator-Precursor-Pulver durchgeführt wird, kann auf

30 verschiedene Art und Weise, wie beispielsweise der Extrusion des angeteigten Katalysator-Precursor-Pulvers oder der Tablettierung erfolgen. Bevorzugt ist die Tablettierung.

Bei der Formgebung über Tablettierung wird im Allgemeinen das Katalysator-Precursor-Pulver mit einem Tablettierhilfsmittel und gegebenenfalls mit einem Porenbildner versetzt und intensiv durchmischt. Bevorzugt ist die Herstellung des Katalysators ohne Zusatz eines Porenbildners.

- 40 Tablettierhilfsmittel sind in der Regel katalytisch inert und verbessern die Tablettiereigenschaften des Katalysator-Precursor-Pulvers, beispielsweise durch Erhöhung der Gleit- und Rieselfähigkeit. Als geeignetes und bevorzugtes Tablettierhilfsmittel sei Graphit genannt. Die zugesetzten Tablettierhilfsmittel verbleiben
- 45 in der Regel im aktivierten Katalysator. Typischerweise liegt der

## 12

Gehalt an Tablettierhilfsmittel im fertigen Katalysator bei etwa 2 bis 6 Gew.-%.

Porenbildner sind Stoffe, welche zur gezielten Einstellung der  
5 Porenstruktur im Makroporenbereich eingesetzt werden. Sie können  
prinzipiell unabhängig vom Formgebungsverfahren eingesetzt wer-  
den. In der Regel handelt es sich um Kohlenstoff, Wasserstoff,  
Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Verbindungen, welche  
vor der Formgebung zugesetzt werden und bei der anschließender  
10 Präformierung des Katalysators unter Sublimation, Zersetzung und/  
oder Verdampfung zum überwiegenden Teil wieder entfernt werden.  
Als geeignete Porenbildner seien Stearinsäure, Ammoniumcarbonat,  
Ammoniumoxalat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammo-  
niumacetat, Ammoniumformiat, Melamin und Polyoxymethylen genannt.  
15 Der fertige Katalysator kann dennoch Rückstände oder Zersetzungs-  
produkte des Porenbildners enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das mit einem Tablettier-  
hilfsmittel und gegebenenfalls einem Porenbildner vermischte Ka-  
20 talysator-Precursor-Pulver bevorzugt in einer Tablettenpresse  
vorverdichtet. Die vorverdichteten Partikel werden anschließend  
in einer Mühle zu einem Granulat gemahlen und in einer Tabletten-  
presse zu Formkörpern geformt. Bevorzugt werden Ringtabletten  
(Hohlzylinder) hergestellt, da diese eine größere äußere Oberflä-  
25 che als entsprechende Tabletten besitzen und somit deutliche Vor-  
teile hinsichtlich Aktivität und Druckverlust im Reaktor besit-  
zen.

In einer bevorzugten Ausführungsform zur Formgebung wird das Ka-  
30 talysator-Precursor-Pulver mit etwa 2 bis 4 Gew.-% Graphit als  
Gleitmittel intensiv vermischt und in einer Tablettenpresse vor-  
verdichtet. Die vorverdichteten Partikel werden in einer Mühle zu  
einem Granulat mit etwa 0,2 bis 1,0 mm Partikeldurchmesser gemah-  
len und in einer Ringtablettenpresse zu Ringen geformt.

35 In einer weiteren Ausführungsform zur Formgebung wird das Kataly-  
sator-Precursor-Pulver mit etwa 2 bis 4 Gew.-% Graphit als Gleit-  
mittel und zusätzlich mit 5 bis 20 Gew.-% eines Porenbildners in-  
tensiv vermischt und wie oben beschrieben weiterbehandelt und zu  
40 Ringen geformt.

In einer bevorzugten Ausführungsform zur diskontinuierlichen Prä-  
formierung des geformten, porenbildnerfreien Katalysator-Precu-  
sors wird dieser in einem Rohr- oder Drehrohrofen unter Luftat-  
45 mosphäre auf etwa 350 bis 400°C aufgeheizt und etwa 1 Stunde bei  
dieser Temperatur belassen. Anschließend wird auf eine Stick-  
stoff-Wasserdampf-Atmosphäre umgestellt, auf etwa 400 bis 450°C

## 13

aufgeheizt und weitere 2 bis 6 Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Zuletzt wird der fertige Katalysator auf Raumtemperatur abgekühlt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform zur kontinuierlichen Präformierung des geformten, porenbildnerfreien Katalysator-Precursors wird dieser in einem Bandkalzinierofen unter Luftatmosphäre auf etwa 350 bis 400°C aufgeheizt und etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird auf eine Stickstoff-Wasser-  
10 dampf-Atmosphäre umgestellt, auf etwa 400 bis 450°C aufgeheizt und weitere 2 bis 6 Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Zuletzt wird der fertige Katalysator auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Der erfindungsgemäß erhältliche Katalysator besitzt, wie oben  
15 ausgeführt, in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Maleinsäureanhydrid eine hohe Selektivität und eine hohe Aktivität und ist technisch einfach aus dem erfindungsgemäßen Katalysator-Precursor durch eine Präformierung bei erhöhter Temperatur herstellbar.

- 20 Desweiteren wurde ein Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen gefunden, welcher gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen  
25 Verfahren erhältlich ist.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bevorzugt ein Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis von 0,9 bis 1,5, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,2 und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,2. Die  
30 mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums beträgt bevorzugt +3,9 bis +4,4 und besonders bevorzugt 4,0 bis 4,3. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bevorzugt eine BET-Oberfläche von 10 bis 50 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt von 15 bis 30 m<sup>2</sup>/g. Sie weisen bevorzugt ein Porenvolumen von 0,1 bis 0,5 ml/g und besonders be-  
35 vorzugt von 0,1 bis 0,3 ml/g auf. Die Schüttdichte der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt bevorzugt 0,5 bis 1,5 kg/l und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 kg/l.

- Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt die oben aufgeführten  
40 Eigenschaften und Vorteile.

- Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlen-  
45 stoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, das dadurch ge-

[ ]

## 14

kennzeichnet ist, daß man den erfindungsgemäßen Katalysator gemäß obiger Beschreibung einsetzt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid werden im allgemeinen Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Ein Rohrbündelreaktor besteht wiederum aus mindestens einem Reaktorrohr, welches zur Beheizung und/oder Kühlung von einem Wärmeträgermedium umgeben ist. Im allgemeinen enthalten die technisch eingesetzten Rohrbündelreaktoren wenige hundert bis mehrere zehntausend parallel-geschaltete Reaktorrohre.

Als Kohlenwasserstoffe sind im erfindungsgemäßen Verfahren aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, C<sub>4</sub>-Gemisch, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-cis-Penten, 2-trans-Penten, n-Pentan, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan, C<sub>5</sub>-Gemisch, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol geeignet. Bevorzugt eingesetzt werden 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, Benzol oder deren Mischungen geeignet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von n-Butan und n-Butan-haltigen Gasen und Flüssigkeiten. Das verwendete n-Butan kann beispielsweise aus dem Erdgas, aus Steamcrackern oder FCC-Crackern stammen.

Die Zugabe des Kohlenwasserstoffs erfolgt im allgemeinen mengen- geregelt, d.h. unter stetiger Vorgabe einer definierten Menge pro Zeiteinheit. Der Kohlenwasserstoff kann in flüssiger oder gasförmiger Form dosiert werden. Bevorzugt ist die Dosierung in flüssiger Form mit anschließender Verdampfung vor Eintritt in den Rohrbündelreaktor.

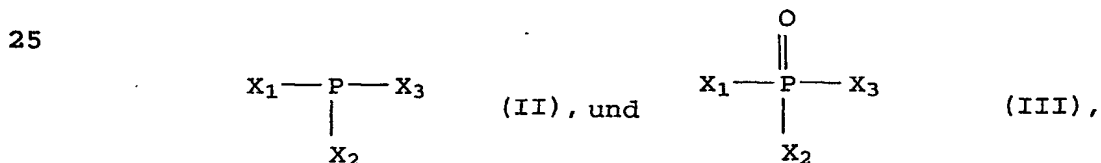
Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff enthaltende Gase, wie beispielsweise Luft, synthetische Luft, ein mit Sauerstoff angereichertes Gas oder auch sogenannter "reiner", d.h. z.B. aus der Luftzerlegung stammender Sauerstoff eingesetzt. Auch das Sauerstoff-enthaltende Gas wird mengengeregt zugegeben.

Das durch den Rohrbündelreaktor zu leitende Gas enthält im allgemeinen Inertgas. Üblicherweise beträgt der Inertgasanteil zu Beginn 50 bis 95 Vol.-%. Inertgase sind alle Gase, welche nicht direkt zu einer Bildung an Maleinsäureanhydrid beitragen, wie beispielsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, oxygenierte und nicht-oxygenierte Kohlenwasserstoffe mit weniger als vier Kohlenstoffatomen (z.B. Methan, Ethan, Propan, Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure, Propanol, Propionaldehyd, Propionsäure, Acrolein,

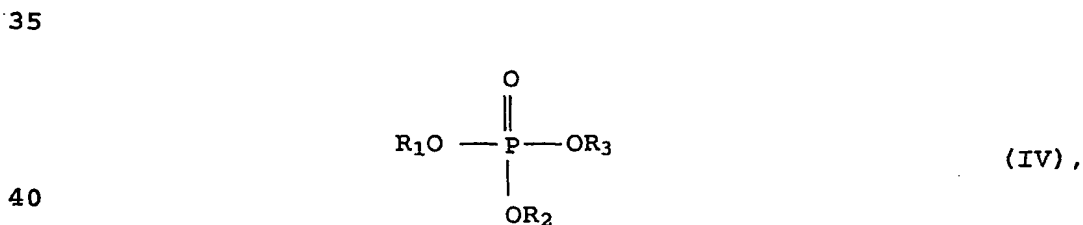
## 15

Crotonaldehyd) und deren Mischungen. Im allgemeinen wird das Inertgas über das Sauerstoff-enthaltende Gas in das System eingebracht. Es ist aber auch möglich, weitere Inertgase separat zuzuführen. Eine Anreicherung mit weiteren Inertgasen, welche bei-  
 5 spielsweise aus der Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe stammen können, ist über eine partielle Rückführung des gegebenenfalls aufbereiteten Reaktionsaustrags möglich.

Zur Gewährung einer langen Katalysatorstandzeit und weiteren Er-  
 10 höhung von Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Katalysator-Belastung und Raum/Zeit-Ausbeute wird dem Gas beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine flüchtige Phosphorverbindung zugeführt. Ihre Konzentration beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, mindestens 0,2 Volumen-ppm, d.h.  $0,2 \cdot 10^{-6}$  Volumenanteile der  
 15 flüchtigen Phosphorverbindungen bezogen auf das Gesamtvolumen des Gases am Reaktoreingang. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 20 Volumen-ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Volumen-ppm. Als flüchtige Phosphorverbindungen sind all jene Phosphor-enthaltende Verbindungen zu verstehen, welche in der gewünschten Kon-  
 20 zentration unter den Einsatzbedingungen gasförmig vorliegen. Beispielsweise seien Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) genannt



30 wobei  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  und  $\text{X}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ -bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aryl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkoxy,  $\text{C}_3$ -bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkoxy und  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aroxy bedeuten. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IV)



wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ -bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl und  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aryl bedeuten. Be-  
 45 sonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (III), bei denen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl bedeuten, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl,



1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl. Ganz besonders bevorzugt sind Trimethylphosphat, Triethylphosphat und Tripropylphosphat, insbesondere Triethylphosphat.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 350 bis 480°C durchgeführt. Unter der genannten Temperatur wird die Temperatur der im Rohrbündelreaktor befindlichen Katalysatorschüttung verstanden, welche bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion vorliegen würde.
- 10 Ist diese Temperatur nicht an allen Stellen exakt gleich, so meint der Begriff den Zahlenmittelwert der Temperaturen längs der Reaktionszone. Insbesondere bedeutet dies, daß die wahre, am Katalysator vorliegende Temperatur aufgrund der Exothermie der Oxidationsreaktion auch außerhalb des genannten Bereichs liegen
- 15 kann. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 380 bis 460°C, besonders bevorzugt 380 bis 430°C durchgeführt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck unterhalb von
- 20 Normaldruck (z.B. bis 0,05 MPa abs) als auch oberhalb von Normaldruck (z.B. bis 10 MPa abs) ausgeübt werden. Darunter ist der in der Rohrbündelreaktor-Einheit vorliegende Druck zu verstehen. Bevorzugt ist ein Druck von 0,1 bis 1,0 MPa abs, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 MPa abs.

- 25 Das erfindungsgemäßen Verfahren kann in zwei bevorzugten Verfahrensvarianten, der Variante mit "geradem Durchgang" und der Variante mit "Rückführung" durchgeführt werden. Beim "geraden Durchgang" wird aus dem Reaktorausstrag Maleinsäureanhydrid und
- 30 gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt und das verbleibende Gasgemisch ausgeschleust und gegebenenfalls thermisch verwertet. Bei der "Rückführung" wird aus dem Reaktorausstrag ebenfalls Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt, das ver-
- 35 bleibende Gasgemisch, welches nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoff enthält, ganz oder teilweise zum Reaktor rückgeführt. Eine weitere Variante der "Rückführung" ist die Entfernung des nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoffs und dessen Rückführung zum Reaktor.

- 40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid setzt man n-Butan als Ausgangs-Kohlenwasserstoff ein und führt die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation "geraden Durchgang" an dem erfindungsgemäßen Katalysator durch.

## 17

Luft als Sauerstoff- und Inertgas-enthaltendes Gas wird mengen-  
regelt in die Zufuhr-Einheit gegeben. n-Butan wird ebenfalls men-  
gengeregelt, jedoch in bevorzugt flüssiger Form über eine Pumpe  
zugeführt und im Gasstrom verdampft. Das Verhältnis zwischen den  
5 zugeführten Mengen an n-Butan und Sauerstoff wird im allgemeinen  
entsprechend der Exothermie der Reaktion und der gewünschten  
Raum/Zeit-Ausbeute eingestellt und ist daher beispielsweise von  
der Art und Menge des Katalysators abhängig. Als weitere Kompo-  
nente wird dem Gasstrom als flüchtige Phosphorverbindung bevor-  
10 zugt Trialkylphosphat mengengeregelt zugegeben. Die flüchtige  
Phosphorverbindung kann beispielsweise unverdünnt oder verdünnt  
in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, zugege-  
ben werden. Die erforderliche Menge der Phosphor-Verbindung ist  
von verschiedenen Parametern, beispielsweise der Art und Menge  
15 des Katalysators oder den Temperaturen und Drücken in der Anlage,  
abhängig und für jedes System zu adaptieren.

Der Gasstrom wird zur innigen Durchmischung durch einen statii-  
schen Mischer und zur Aufheizung durch einen Wärmetauscher gelei-  
20 tet. Der durchmischte und vorgeheizte Gasstrom wird nun zum Rohr-  
bündelreaktor geleitet, in dem sich der erfindungsgemäße Kataly-  
sator befindet. Der Rohrbündelreaktor wird vorteilhaft durch ei-  
nen Salzschnelzen-Kreislauf temperiert. Die Temperatur wird der-  
art eingestellt, daß bevorzugt ein Umsatz pro Reaktordurchgang  
25 von 75 bis 90% erreicht wird.

Der aus dem Rohrbündelreaktor stammende Produktgasstrom wird in  
einem Wärmetauscher heruntergekühlt und der Einheit zur Abtren-  
nung des Maleinsäureanhydrids zugeführt. Die Einheit enthält in  
30 der bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Apparat zur ab-  
sorptiven Entfernung des Maleinsäureanhydrids und gegebenenfalls  
der oxygenierten Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte. Geeignete Appa-  
rate sind beispielsweise mit einer Absorptionsflüssigkeit ge-  
füllte Behälter, durch die das heruntergekühlte Austragsgas ge-  
35 leitet wird oder Apparate, in denen die Absorptionsflüssigkeit in  
den Gasstrom eingesprüht wird. Die Maleinsäureanhydrid-haltige  
Lösung wird zur weiteren Verarbeitung oder zur Isolierung des  
Wertprodukts aus der Anlage ausgeschleust. Der verbleibende Gas-  
strom wird ebenfalls aus der Anlage ausgeschleust und gegebenen-  
40 falls einer Einheit zur Rückgewinnung des nicht-umgesetzten n-Bu-  
tans zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der erfindungsge-  
mäßigen Katalysatoren ermöglicht eine hohe Kohlenwasserstoff-Bela-  
45 stung des Katalysators bei einem hohen Umsatz infolge einer hohen  
Aktivität. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ferner eine

## 18

hohe Selektivität, eine hohe Ausbeute und daher auch eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute an Maleinsäureanhydrid.

## Beispiele

5

## Beispiel 1 (Herstellung der Katalysator-Precursor)

Nach der folgenden Vorschrift wurden die sieben Katalysator-Precursor A bis G hergestellt.

10

- In einer zylindrischen 5 L-Planschliff-Rührapparatur wurde Vanadiumpentoxid-Pulver der mittleren Korngröße 120  $\mu\text{m}$  (Hersteller Firma GfE, Nürnberg, Deutschland) in jeweils 1700 mL des genannten Alkohols unter Rühren aufgeschlämmt. Die Menge des zugegebenen Vanadiumpentoxid-Pulvers wurde derart berechnet, daß das molare Alkohol/ $\text{V}_2\text{O}_5$ -Verhältnis 27,5 betrug. Zu diese Aufschlämmlung wurde eine Lösung bestehend aus 100%-iger Phosphorsäure in 300 mL des genannten Alkohols zugegeben. Die Menge der zugegebenen Phosphorsäure wurde derart berechnet, daß das molare  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ -Verhältnis 2,4 betrug. Die Aufschlämmlung wurde 21 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 48 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

- 25 Von den erhaltenen  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ -Proben (Katalysator-Precursor) wurde jeweils ein Röntgenbeugungsdiagramm mit einem Röntgenpulverdiffraktometer vom Typ "D5000 Fa. Siemens Theta/Theta" aufgenommen. Die Meßparameter waren wie folgt:

30	Kreisdurchmesser	435 mm
	Röntgenstrahlung	$\text{CuK}\alpha$
	Röhrenspannung	40 kV
	Röhrenstrom	30 mA
	Aperturblende	variabel V20
35	Streustrahlblende	variabel V20
	Sekundärmonochromator	Graphit
	Monochromatorblende	0,1 mm
	Szintillationszähler	
	Detektorblende	0,6 mm
40	Schrittweite	$0,02^\circ \quad 2\theta$
	Schrittmodus	Kontinuierlich
	Meßzeit	2,4 s/Schritt
	Meßgeschwindigkeit	$0,5^\circ \quad 2\theta/\text{min}$

- 45 Aus dem Röntgenbeugungsdiagramm konnten die beiden interessierenden kristallographischen Flächen wie folgt zugeordnet werden: das Signal der [001]-Fläche entspricht einem  $2\theta$ -Wert von etwa  $15,5^\circ$ ,

das Signal der [220]-Fläche einem  $2\Theta$ -Wert von etwa  $30,5^\circ$ . Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

5

10

15

Katalysator-Precursor	Alkohol	$I_{[001]}/I_{[220]}$
A	1-Butanol	0,08
B	3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)	0,09
C	1-Pentanol (Amylalkohol)	0,10
D	1-Hexanol	0,09
E	1-Octanol	0,11
F*	2-Methyl-1-propanol (Isobutanol)	0,20
G*	Cyclohexanol	0,14

\*Vergleichsbeispiel

20

25

30

35

Die Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysator-Precursor ein deutlich kleineres  $I_{[001]}/I_{[220]}$ -Verhältnis der entsprechenden Röntgenbeugungslinien aufweisen als die nicht-erfindungsgemäßen Katalysator-Precursor sowie jene nach dem Stand der Technik. Da die Beugungsintensität ein gewisses Maß für die im Kristallverband übereinander liegenden Schichten wiedergibt, kann man im direkten Vergleich zweier Röntgenbeugungsdiagramme bei einer niedrigen Intensität auf eine geringere Zahl übereinander liegender Schichten und bei einer hohen Intensität auf eine höhere Zahl übereinander liegender Schichten schließen. Ein kleineres  $I_{[001]}/I_{[220]}$ -Verhältnis entspricht somit gegenüber einem größeren  $I_{[001]}/I_{[220]}$ -Verhältnis, weniger übereinander liegende [001]-Schichten und mehr übereinander liegende [220]-Schichten. Daraus folgt, daß die Kristallite, welche im Röntgenbeugungsdiagramm ein kleineres  $I_{[001]}/I_{[220]}$ -Verhältnis zeigen, im Mittel ein höheres [001]/[220]-Verhältnis an äußerer Oberfläche besitzen.

40

45

Da sich aber gerade die [001]-Oberfläche der  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ -Phase nach den Ausführungen in E. Bordes et al., Catalysis Today 16, 1993, Seiten 27 bis 38 bei der Präformierung des Katalysator-Precursors durch eine Temperaturbehandlung in die [100]-Oberfläche der  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase des fertigen Katalysators umwandelt, und diese nach E. Bordes et al., Catalysis Today 16, 1993, Seiten 27 bis 38 und K. Inumaru et al., Chemistry Letters 1992, Seiten 1955 bis 1958 als hochselektive Oberfläche für die Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid nachgewiesen wurde, besitzt somit der fertige Katalysator, welcher aus einem Katalysator-Precursor mit

## 20

kleinem  $I_{[001]}/I_{[220]}$ -Verhältnis hergestellt wurde, eine hohe Selektivität in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Maleinsäureanhydrid. In Verbindung mit einer hohen Aktivität folgt daraus eine hohe Ausbeute an Wertprodukt.

5

## Beispiel 2 (Herstellung der Katalysatoren)

Die Katalysator-Precursor A, C, F\* und G\* wurden wie folgt zu den Katalysatoren weiterverarbeitet. Das entsprechende Katalysator-  
 10 Precursor-Pulver wurde mit 3 Gew.-% Graphit versetzt, intensiv durchmischt und in einer Tablettenpresse zu 5x3x2-Ringen geformt (äußerer Durchmesser x Höhe x Durchmesser des inneren Lochs; Angabe jeweils in mm). Die Ringe wurden nun in einem Rohrofen unter Luft mit einer Heizrate von 7,5°C/min zunächst auf 250°C, an-  
 15 schließend mit einer Heizrate von 2°C/min auf 285°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 10 Minuten belassen. Anschließend wurde die Gasatmosphäre von Luft auf Stickstoff/Wasser (Molverhältnis 1:1) umgestellt, auf 425°C erhitzt und für 3 Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Abschließend wurde unter Stickstoff auf  
 20 Raumtemperatur abgekühlt.

Von den fertigen Katalysatoren wurde anschließend die BET-Oberfläche bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

25

Tabelle 2:

	Katalysator	Alkohol	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
30	A	1-Butanol	19
	B	1-Pentanol (Amylalkohol)	19
	F*	2-Methyl-1-propanol (Isobutanol)	17
35	G*	Cyclohexanol	21

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren eine größere BET-Oberfläche besitzen als die nach dem  
 40 Stand der Technik hergestellten.

## Beispiel 3 (katalytischer Test)

Mit den Katalysatoren A, C, F\* und G\* wurden in einer Versuchsan-  
 45 lage ein katalytische Tests durchgeführt.

## 21

Die Versuchsanlage war mit einer Feeddosiereinheit und einem elektrisch beheizten Reaktorrohr ausgestattet. Die Reaktionsrohrlänge betrug 30 cm, der Innendurchmesser des Reaktorrohres 11 mm. Es wurden jeweils 12 g Katalysator in Form eines Splitts der Korngröße 0,7 bis 1,0 mm mit dem gleichen Volumen Inertmaterial (Steatitkugeln) vermischt und in das Reaktionsrohr gefüllt. Das verbleibende Leervolumen wurde mit weiterem Inertmaterial (Steatitkugeln) aufgefüllt. Der Reaktor wurde im "geraden Durchgang" betrieben. Der Reaktordruck betrug 0,1 MPa abs. n-Butan wurde verdampft und gasförmig mengengeregt dosiert. Die Versuchsanlage wurde mit einer GHSV von 2400 h<sup>-1</sup>, einer n-Butan-Konzentration von 1,4 Vol.-% und einem Wassergehalt von 1,0 Vol.-% betrieben. Das entstandene Produktgas wurde gaschromatografisch analysiert.

15

Tabelle 3 zeigt die nach 600 Stunden Laufzeit erhaltenen Daten.

Tabelle 3:

20

Katalysator	Alkohol	T[°C]	U[%]	S[%]	A[%]
A	1-Butanol	388	85,4	68,5	58,5
B	1-Pentanol (Amylalkohol)	383	85,4	68,5	58,7
25 F*	2-Methyl-1-propanol (Isobutanol)	383	85,4	59,8	51,2
G*	Cyclohexanol	412	85,1	66,8	56,8

Legende: T: mittlere Reaktionstemperatur

30

U: Umsatz, bezogen auf n-Butan

S: Selektivität des umgesetzten n-Butan zu Maleinsäureanhydrid

A: Ausbeute an Maleinsäureanhydrid ( $A = U \times S$ )

Die Versuche zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren A und C mit 68,5 und 68,8% eine signifikant höhere Selektivität an Maleinsäureanhydrid aufweisen, als die Katalysatoren F\* und G\* nach dem Stand der Technik mit 59,8 und 66,8%. Da die Versuche bei annähernd gleichem n-Butan-Umsatz durchgeführt wurden, ist liegt auch die Ausbeute der Katalysatoren deutlich über der der Katalysatoren nach dem Stand der Technik. Dabei kann die Reaktionstemperatur bei Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren trotz der erzielten hohen Ausbeute mit 388 und 383°C relativ niedrig gehalten werden.

45

## 22

Der in Beispiel 1 abgeleitete Zusammenhang zwischen dem  $I_{[001]}/I_{[220]}$ -Verhältnis und der Selektivität beziehungsweise der Ausbeute konnte somit experimentell bestätigt werden.

5

10

15

20

25

30

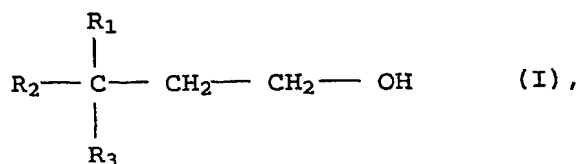
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einer fünfwertigen Phosphor-Verbindung in Gegenwart eines reduzierend wirkenden Alkohols, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (i) als reduzierend wirkenden Alkohol einen Alkohol der allgemeinen Formel (I)



- in der die Reste  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_9$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_9$ -Hydroxyalkyl und der Rest  $\text{R}_3$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_9$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_9$ -Hydroxyalkyl bedeuten, einsetzt,
- (ii) die Umsetzung ohne Zusatz von Modifikatoren und Coreduktionsmitteln ausgewählt aus der Reihe Halogenwasserstoff, Schwefeldioxid, rauchende Schwefelsäure und Tenside durchführt, und
- (iii) die fünfwertige Vanadium-Verbindung, die fünfwertige Phosphor-Verbindung und den reduzierend wirkenden Alkohol zusammenfügt, durch Erhitzen den Katalysator-Precursor bildet und diesen isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als reduzierend wirkenden Alkohol 1-Butanol und/oder 1-Pentanol einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als fünfwertige Vanadium-Verbindung Vanadiumpentoxid einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als fünfwertige Phosphor-Verbindung Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäuren oder deren Gemische einsetzt.



5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung zwischen der fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit der fünfwertigen Phosphor-Verbindung in Gegenwart eines reduzierend wirkenden Alkohols bei einer Temperatur zwischen 50 und 200°C durchführt.  
5
6. Katalysator-Precursor für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, erhältlich gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.  
10
7. Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Behandlung eines Vanadium, Phosphor- und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors in mindestens einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff ( $O_2$ ), Wasserstoffoxid ( $H_2O$ ) und/oder Inertgas in einem Temperaturbereich von 250 bis 600°C, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator-Precursor gemäß Anspruch 6 einsetzt.  
15  
20
8. Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, erhältlich gemäß Anspruch 7.  
25
9. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator gemäß Anspruch 8 einsetzt.  
30
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in einem Rohrbündelreaktor bei einer Temperatur von 350 bis 480°C und einem Druck von 0,1 bis 1,0 MPa abs durchführt.  
35
11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenwasserstoff n-Butan einsetzt.  
40
12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung durchführt.  
45

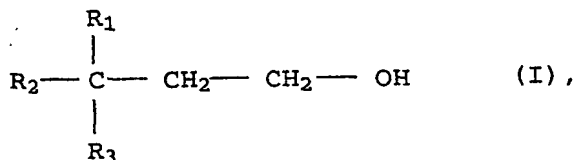
## Katalysator-Precursor für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff  
 enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Ma-  
 leinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation  
 eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen,  
 10 durch Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einer  
 fünfwertigen Phosphor-Verbindung in Gegenwart eines reduzierend  
 wirkenden Alkohols, bei dem man  
 (i) als reduzierend wirkenden Alkohol einen Alkohol der allgemei-  
 nen Formel (I)

15



20

in der die Reste  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ -  
 bis  $C_9$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Hydroxyalkyl und der Rest  $R_3$   $C_1$ - bis  
 25  $C_9$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_9$ -Hydroxyalkyl bedeuten, einsetzt,  
 (ii) die Umsetzung ohne Zusatz von Modifikatoren und Coreduk-  
 tionsmitteln ausgewählt aus der Reihe Halogenwasserstoff, Schwe-  
 efeldioxid, rauchende Schwefelsäure und Tenside durchführt, und  
 (iii) die fünfwertige Vanadium-Verbindung, die fünfwertige Phos-  
 30 phor-Verbindung und den reduzierend wirkenden Alkohol zusammen-  
 fügt, durch Erhitzen den Katalysator-Precursor bildet und diesen  
 isoliert,  
 aus diesem Verfahren erhältlicher Katalysator-Precursor, Verfah-  
 ren zur Herstellung eines Katalysators aus dem Katalysator-Pre-  
 35 cursor, aus diesem Verfahren erhältlicher Katalysator sowie Ver-  
 fahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid an diesem Kataly-  
 sator.

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 lonal Application No  
 PCT/EP 01/10339

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/198 B01J37/16 B01J37/08 C07C51/215 C07C57/145

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 15353 A (DU PONT) 16 April 1998 (1998-04-16) page 3, line 5 -page 6, line 3; claims; figure 1; examples	1-9, 11
Y	-----	10, 12
X	US 4 517 371 A (YANG TAI-CHENG ET AL) 14 May 1985 (1985-05-14) column 4, line 48 -column 5, line 15 column 6, line 62 -column 8, line 19 column 8, line 44-48 column 13, line 29-53 column 29, line 1-60 examples 1, 2, 10 claims 1-4	1-11
Y	----- -/--	12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2002

Date of mailing of the international search report

05/03/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10339

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 392 986 A (YANG TAI-CHENG ET AL) 12 July 1983 (1983-07-12) column 4, line 55 -column 5, line 22 column 7, line 1 -column 8, line 26 column 8, line 52-56 column 13, line 36-60 column 29, line 3-60 examples 1,2,10 claims 1,27	1-11
Y	-----	12
X	DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; ZAZHIGALOV V A ET AL: "Genesis of an active component of oxide vanadium phosphoric catalysts" Database accession no. EIX92041214214 XP002190324	1-6
Y	abstract & UKR KHIM ZH;UKRAINSKII KHIMICHESKII ZHURNAL AUG 1991, vol. 57, no. 8, August 1991 (1991-08), pages 815-819,	7-12
A	----- WO 00 13793 A (EBERLE HANS JUERGEN ;BOSCH RICHARD (DE); GROKE DIRK (DE); LOTZ JOA) 16 March 2000 (2000-03-16) page 7, line 10-27 example 1 claims 1,3,8-13	1-6,12
Y	-----	7-11
A	US 5 945 368 A (FELTHOUSE TIMOTHY R ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) column 10, line 10 -column 11, line 40 column 18, line 4-18 column 33, line 31-54 examples 1,2,4 claims 15,19,32,88	1-6,12
Y	-----	7-11
A	EP 0 384 749 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 29 August 1990 (1990-08-29)	1-6,12
Y	example 1	7-11
A	----- EP 0 520 972 A (MONSANTO CO) 30 December 1992 (1992-12-30) page 8, line 19-51 page 9, line 6-11 claims 1,4-29,35-59; examples	1-6,12
Y	-----	7-11
	----- -/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/10339

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 185 455 A (EBNER JERRY R) 9 February 1993 (1993-02-09) column 1, line 65 -column 2, line 10; claims; examples	1-6
Y		7-12
A	HUTCHINGS G J ET AL: "IMPROVED METHOD OF PREPARATION OF VANADIUM PHOSPHATE CATALYSTS" CATALYSIS TODAY, AMSTERDAM, NL, vol. 33, no. 1/3, 17 January 1997 (1997-01-17), pages 161-171, XP002055708 cited in the application the whole document	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10339

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9815353	A	16-04-1998	AU 4803297 A EP 0948406 A1 TW 412440 B WO 9815353 A1 US 5905052 A	05-05-1998 13-10-1999 21-11-2000 16-04-1998 18-05-1999
US 4517371	A	14-05-1985	US 4392986 A AU 8145182 A CA 1173819 A1 DE 3153056 T EP 0094938 A1 GB 2120573 A ,B IT 1154259 B MX 7706 E NL 189113 B NL 8120505 T WO 8301911 A1	12-07-1983 17-06-1983 04-09-1984 09-02-1984 30-11-1983 07-12-1983 21-01-1987 24-09-1990 17-08-1992 01-11-1983 09-06-1983
US 4392986	A	12-07-1983	AU 8145182 A CA 1173819 A1 DE 3153056 T EP 0094938 A1 GB 2120573 A ,B IT 1154259 B MX 7706 E NL 189113 B NL 8120505 T WO 8301911 A1 US 4517371 A	17-06-1983 04-09-1984 09-02-1984 30-11-1983 07-12-1983 21-01-1987 24-09-1990 17-08-1992 01-11-1983 09-06-1983 14-05-1985
WO 0013793	A	16-03-2000	DE 19840224 A1 WO 0013793 A1 EP 1117482 A1	09-03-2000 16-03-2000 25-07-2001
US 5945368	A	31-08-1999	EP 0876212 A1 WO 9712674 A1 US 5929256 A	11-11-1998 10-04-1997 27-07-1999
EP 0384749	A	29-08-1990	AT 83949 T CA 2010448 A1 DE 69000674 D1 DE 69000674 T2 EP 0384749 A1 ES 2054236 T3 JP 2290254 A JP 2895142 B2 KR 9203918 B1 US 5032564 A	15-01-1993 23-08-1990 11-02-1993 27-05-1993 29-08-1990 01-08-1994 30-11-1990 24-05-1999 18-05-1992 16-07-1991
EP 0520972	A	30-12-1992	US 5137860 A AT 145155 T AU 2220792 A BR 9206206 A CA 2103448 A1 CN 1068053 A CZ 9302599 A3 DE 69215239 D1 DE 69215239 T2	11-08-1992 15-11-1996 25-01-1993 13-06-1995 28-12-1992 20-01-1993 16-03-1994 19-12-1996 28-05-1997

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10339

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0520972	A	EP 0520972 A1	30-12-1992
		EP 0641256 A1	08-03-1995
		HU 69294 A2	28-09-1995
		JP 6509018 T	13-10-1994
		MX 9202478 A1	01-12-1992
		SK 147293 A3	07-09-1994
		WO 9300166 A1	07-01-1993
		ZA 9203853 A	28-04-1993
US 5185455	A 09-02-1993	AU 3596493 A	03-09-1993
		BR 9304220 A	02-08-1994
		CA 2108001 A1	19-08-1993
		CN 1075712 A	01-09-1993
		CZ 9302122 A3	13-04-1994
		EP 0582700 A1	16-02-1994
		HR 930183 A1	31-08-1994
		JP 6506957 T	04-08-1994
		MX 9300833 A1	01-09-1993
		SK 110693 A3	02-02-1994
		WO 9316027 A1	19-08-1993
		ZA 9301106 A	03-11-1993

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10339

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J27/198 B01J37/16 B01J37/08 C07C51/215 C07C57/145

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 15353 A (DU PONT) 16. April 1998 (1998-04-16) Seite 3, Zeile 5 -Seite 6, Zeile 3; Ansprüche; Abbildung 1; Beispiele	1-9, 11
Y	---	10, 12
X	US 4 517 371 A (YANG TAI-CHENG ET AL) 14. Mai 1985 (1985-05-14) Spalte 4, Zeile 48 -Spalte 5, Zeile 15 Spalte 6, Zeile 62 -Spalte 8, Zeile 19 Spalte 8, Zeile 44-48 Spalte 13, Zeile 29-53 Spalte 29, Zeile 1-60 Beispiele 1, 2, 10 Ansprüche 1-4	1-11
Y	--- -/-	12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goebel, M



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 392 986 A (YANG TAI-CHENG ET AL) 12. Juli 1983 (1983-07-12) Spalte 4, Zeile 55 -Spalte 5, Zeile 22 Spalte 7, Zeile 1 -Spalte 8, Zeile 26 Spalte 8, Zeile 52-56 Spalte 13, Zeile 36-60 Spalte 29, Zeile 3-60 Beispiele 1,2,10 Ansprüche 1,27	1-11
Y	---	12
X	DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; ZAZHIGALOV V A ET AL: "Genesis of an active component of oxide vanadium phosphoric catalysts" Database accession no. EIX92041214214 XP002190324	1-6
Y	Zusammenfassung & UKR KHIM ZH;UKRAINSKII KHIMICHESKII ZHURNAL AUG 1991, Bd. 57, Nr. 8, August 1991 (1991-08), Seiten 815-819,	7-12
A	WO 00 13793 A (EBERLE HANS JUERGEN ;BOSCH RICHARD (DE); GROKE DIRK (DE); LOTZ JOA) 16. März 2000 (2000-03-16) Seite 7, Zeile 10-27 Beispiel 1 Ansprüche 1,3,8-13	1-6,12
Y	---	7-11
A	US 5 945 368 A (FELTHOUSE TIMOTHY R ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) Spalte 10, Zeile 10 -Spalte 11, Zeile 40 Spalte 18, Zeile 4-18 Spalte 33, Zeile 31-54 Beispiele 1,2,4 Ansprüche 15,19,32,88	1-6,12
Y	---	7-11
A	EP 0 384 749 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 29. August 1990 (1990-08-29)	1-6,12
Y	Beispiel 1	7-11
A	EP 0 520 972 A (MONSANTO CO) 30. Dezember 1992 (1992-12-30) Seite 8, Zeile 19-51 Seite 9, Zeile 6-11 Ansprüche 1,4-29,35-59; Beispiele	1-6,12
Y	---	7-11
	---	-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 185 455 A (EBNER JERRY R) 9. Februar 1993 (1993-02-09) Spalte 1, Zeile 65 -Spalte 2, Zeile 10; Ansprüche; Beispiele	1-6
Y	-----	7-12
A	HUTCHINGS G J ET AL: "IMPROVED METHOD OF PREPARATION OF VANADIUM PHOSPHATE CATALYSTS" CATALYSIS TODAY, AMSTERDAM, NL, Bd. 33, Nr. 1/3, 17. Januar 1997 (1997-01-17), Seiten 161-171, XP002055708 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/10339

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9815353 A	16-04-1998	AU 4803297 A EP 0948406 A1 TW 412440 B WO 9815353 A1 US 5905052 A	05-05-1998 13-10-1999 21-11-2000 16-04-1998 18-05-1999
US 4517371 A	14-05-1985	US 4392986 A AU 8145182 A CA 1173819 A1 DE 3153056 T EP 0094938 A1 GB 2120573 A ,B IT 1154259 B MX 7706 E NL 189113 B NL 8120505 T WO 8301911 A1	12-07-1983 17-06-1983 04-09-1984 09-02-1984 30-11-1983 07-12-1983 21-01-1987 24-09-1990 17-08-1992 01-11-1983 09-06-1983
US 4392986 A	12-07-1983	AU 8145182 A CA 1173819 A1 DE 3153056 T EP 0094938 A1 GB 2120573 A ,B IT 1154259 B MX 7706 E NL 189113 B NL 8120505 T WO 8301911 A1 US 4517371 A	17-06-1983 04-09-1984 09-02-1984 30-11-1983 07-12-1983 21-01-1987 24-09-1990 17-08-1992 01-11-1983 09-06-1983 14-05-1985
WO 0013793 A	16-03-2000	DE 19840224 A1 WO 0013793 A1 EP 1117482 A1	09-03-2000 16-03-2000 25-07-2001
US 5945368 A	31-08-1999	EP 0876212 A1 WO 9712674 A1 US 5929256 A	11-11-1998 10-04-1997 27-07-1999
EP 0384749 A	29-08-1990	AT 83949 T CA 2010448 A1 DE 69000674 D1 DE 69000674 T2 EP 0384749 A1 ES 2054236 T3 JP 2290254 A JP 2895142 B2 KR 9203918 B1 US 5032564 A	15-01-1993 23-08-1990 11-02-1993 27-05-1993 29-08-1990 01-08-1994 30-11-1990 24-05-1999 18-05-1992 16-07-1991
EP 0520972 A	30-12-1992	US 5137860 A AT 145155 T AU 2220792 A BR 9206206 A CA 2103448 A1 CN 1068053 A CZ 9302599 A3 DE 69215239 D1 DE 69215239 T2	11-08-1992 15-11-1996 25-01-1993 13-06-1995 28-12-1992 20-01-1993 16-03-1994 19-12-1996 28-05-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10339

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0520972	A	EP 0520972 A1	30-12-1992
		EP 0641256 A1	08-03-1995
		HU 69294 A2	28-09-1995
		JP 6509018 T	13-10-1994
		MX 9202478 A1	01-12-1992
		SK 147293 A3	07-09-1994
		WO 9300166 A1	07-01-1993
		ZA 9203853 A	28-04-1993
US 5185455	A 09-02-1993	AU 3596493 A	03-09-1993
		BR 9304220 A	02-08-1994
		CA 2108001 A1	19-08-1993
		CN 1075712 A	01-09-1993
		CZ 9302122 A3	13-04-1994
		EP 0582700 A1	16-02-1994
		HR 930183 A1	31-08-1994
		JP 6506957 T	04-08-1994
		MX 9300833 A1	01-09-1993
		SK 110693 A3	02-02-1994
		WO 9316027 A1	19-08-1993
		ZA 9301106 A	03-11-1993